PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 20. 17. Februar 1900. 1. Jahrgang.

INHALT.

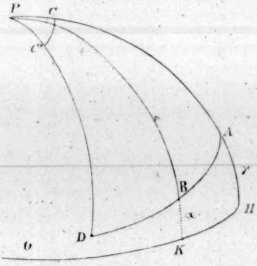
Originalmitteilungen:
A. Schuster, Über eine Korrektion bei der Winkelmessung durch Spiegelablesung. S. 225.
H. Wanner, Über eine photometrische Methode zur Bestimmung hoher Temperaturen. S. 226.
Th. Tommasina, Über den Nachweis der Fluorescenz von Aluminium und Magnesium in Wasser und Alkohol unter Einwirkung von Induktionsströmen. S. 227.
E. Bose, Über Gaskoncentrationsketten mit und ohne Niveauunterschied und eine neue Art von Gravitationselementen. S. 228.
Vorträge und Reden:
E. Wedekind, Die Grundlagen und Aussichten der Stereochemie. (Fortsetzung.) S. 230.
Personalien. S. 232.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über eine Korrektion bei der Winkelmessung durch Spiegelablesung.

Von Arthur Schuster.

Bei der Winkelmessung durch optische Methoden wird angenommen, dass der reflektierende Spiegel mit seiner Fläche parallel der Drehungsachse liegt. Bei den leichten Suspensionen, wie sie jetzt bei Galvanometern angebracht werden, ist eine Justierung des Spiegels in dieser Hinsicht nicht gut möglich und es kommt vor, dass die Spiegelnormale einen Grad — vielleicht auch mitunter mehr — gegen die Horizontale geneigt ist. Der Fehler, der hierdurch in der



Winkelbestimmung hervorgerufen wird, ist gering und in den meisten Fällen kann er vernachlässigt werden. Aber wenn es auf absolute Bestimmungen und grosse Genauigkeit ankommt, so kann der Fehler doch bemerklich werden. Jedenfalls ist es wünschenswert durch Rechnung zu bestimmen, bis zu welchem Grade der Genauigkeit in einzelnen Fällen der Spiegel justiert sein sollte.

Die Figur soll eine Kugelfläche darstellen, deren Mittelpunkt O mit dem Mittelpunkt des Spiegels übereinstimmen soll. OP sei die Drehungsachse des Spiegels, OA die Richtung des auffallenden Lichtstrahles.

Liegt die Spiegelnormale ursprünglich in der Ebene OPA und wird der Spiegel abgelenkt bis die Normale in die Richtung OB kommt, so ist APB der zu bestimmende Ablenkungswinkel, der durch C bezeichnet werden soll. Der reflektierte Strahl OD liegt in der Ebene OAB und zwar so, dass $AB = BD$. Der Winkel APD (C') des sphärischen Dreiecks kann durch die Spiegelablesung direkt bestimmt werden und es kommt also darauf an, eine Gleichung zwischen C und C' aufzustellen. Es sei γ die Neigung des auf den Spiegel fallenden Strahlenbündels, α die Neigung der Spiegelnormalen, beide entweder aufwärts oder abwärts gemessen. Man hat dann infolge von $BD = AB = c$,

$$\sin PD \sin (C' - C) = \sin C \cos \gamma$$

und im Dreieck APD, wenn man den Winkel bei A mit A bezeichnet,

$$\sin 2c \sin A = \sin PD \sin C'.$$

Also:

$$\frac{\sin (C' - C)}{\sin C'} = \frac{\sin C \cos \gamma}{\sin 2C \sin A} \qquad (1)$$

In dem Dreieck APB hat man:

$$\cos c = \cos C \cos \alpha \cos \gamma + \sin \alpha \sin \gamma$$

und

$$\sin A \sin c = \sin C \cos \alpha.$$

Also:

$$\frac{\sin A \sin 2c}{\sin C} = 2 \qquad (2)$$
$$(\cos C \cos \gamma \cos^2 \alpha + \sin \gamma \sin \alpha \cos \alpha).$$

Eliminiert man A durch (1) und (2), so findet man

$$\frac{2 \sin (C' - C)}{\sin C'} = \frac{\cos \gamma}{\cos C \cos^2 \alpha \cos \gamma + \sin \alpha \cos \alpha \sin \gamma}$$

Diese Gleichung enthält die Theorie der Spiegelablesung in der allgemeinsten Form, denn sie giebt die Drehung C' des reflektierten Strahles, falls die Drehung C des Spiegels bekannt ist.

Setzt man $\alpha = 0$, so dass die Normale senkrecht auf der Drehungsachse steht, so erhält man

$$2\frac{\sin(C'-C)}{\sin C'} = \frac{1}{\cos C},$$

woraus sich leicht $C' = 2C$ ableiten lässt. Dies ist die gewöhnliche Annahme, bei der α verschwindet. Die Gleichung zeigt, dass, falls die Normale richtig steht, das auffallende Strahlenbündel beliebig gegen die Drehungsachse geneigt sein kann. Um nun den Einfluss der Neigung des Spiegels näher zu untersuchen, ziehen wir zunächst von beiden Seiten obiger Gleichung $\frac{1}{\cos C}$ ab.

Es ergiebt sich:

$$\cos 2C - \sin 2C \cos C' = \frac{\cos\gamma\cos C\sin^2\alpha - \sin\alpha\cos\alpha\sin\gamma}{\cos C\cos\gamma\cos^2\alpha + \sin\alpha\cos\alpha\sin\gamma}.$$

Sind α und γ klein, so dass man Grössen, die von niederer Ordnung wie α^3 oder γ^3 sind, vernachlässigen kann, so ist annäherungsweise

$$\cos 2C - \sin 2C\cos C' = \sin^2\alpha - \sin\alpha\sin\gamma\sec C$$
$$= \alpha^2 - \alpha\gamma\sec C. \qquad (3)$$

Es sei nun x die beobachtete Ablesung, dx die anzubringende Korrektion, so dass

$$C = \frac{1}{2}\arctan\frac{x+dx}{D}$$

der Drehungswinkel der Normale ist, wobei D den Abstand zwischen Spiegel und Skala misst; ferner sei $C' + dC' = 2C$.

Aus $$C' + dC' = \arctan\left(\frac{x+dx}{D}\right)$$

folgt $$\frac{dC'}{\cos^2 C'} = \frac{dx}{D}$$

und aus $$C' + dC' = 2C$$

folgt $$\cos 2C - \sin 2C\cot(C' + dC') = 0$$

oder

$$\cos 2C - \sin 2C\cot C' + \frac{\sin 2C}{\sin^2 C'}\,dC' = 0,$$

also

$$x(\cos 2C - \sin 2C\cot C') = -\cot C'\sin 2C\,dx.$$

Durch Einsetzung in (3) ergiebt sich die Korrektion der Ablesung

$$dx = \frac{x\tan C'}{\sin 2C\cos C}\,\alpha(\gamma - \alpha\cos C).$$

oder mit genügender Annäherung

$$= \frac{x}{\cos C\cos 2C}\,\alpha(\gamma - \alpha\cos C),$$

Diese Gleichung gilt, wie gross auch die Ablenkung ist, wenn nur α und γ Grössen sind, deren vierte Potenzen vernachlässigt werden können. Nun ist aber C ein Winkel, dessen Tangente im allgemeinen $^1/_4$ nicht überschreitet. Man kann daher auf der rechten Seite ohne merklichen Fehler den cosinus von C und $2C$ gleich einsetzen und erhält daher schliesslich als Endresultat

$$dx = x\alpha(\gamma - \alpha).$$

Diese Korrektion, die zur Ablesung x zu addieren ist, wurde von mir bei Gelegenheit der gemeinschaftlichen Arbeit mit Lord Rayleigh über die Ohmbestimmung (Proc. Roy. Soc. 1881) ausgearbeitet, die Ableitung des Resultates aber nicht veröffentlicht. Damals betrug bei den Experimenten α nur 14 Minuten, γ hingegen $2^0\,10'$, wodurch bei Einsetzung der betreffenden Zahlen

$$dx = x \cdot 00014$$

gefunden wurde. Es ist mir nicht bekannt, dass die Neigung des Spiegels sonst irgendwo berücksichtigt worden ist, doch kann man, wenn man sich nicht besonders bestrebt die Korrektion klein zu halten, leicht Irrtümer von etwa einem Tausendsten begehen.

Um α und γ annäherungsweise zu bestimmen, braucht man nur die Höhe des Mittelpunktes des Spiegels, sowie den von dem Fadenkreuze bedeckten Punkt der Skala und des Ablesungsfernrohres über einer Horizontalebene etwa über dem Fussboden zu messen. Bezeichnen h_1, h_2, h_3 diese drei Höhen, so ist

$$\alpha = \frac{h_2 + h_3 - 2h_1}{2D},$$

$$\gamma = \frac{h_3 - h_1}{D},$$

$$\gamma - \alpha = \frac{h_3 - h_2}{2D}.$$

Ferner ist noch zu bemerken, dass in obiger Entwickelung D der Abstand des Spiegels von der vertikal gedachten Skalenebene ist, also nicht etwa der Abstand des Spiegels von der Skalenteilung, die je nach der Neigung des Fernrohres weiter oben oder weiter unten liegt.

(Eingegangen 25. Jan. 1900.)

Über eine photometrische Methode zur Bestimmung hoher Temperaturen.

Von H. Wanner.

(Vorläufige Mitteilung.)

Herr F. Paschen und ich[1]) haben photometrische Messungen über die Veränderung der Lichtintensität des schwarzen Körpers mit der Temperatur angestellt und gefunden, dass sie mit der Wien-Planckschen Formel

$$J = c_1\,\lambda^{-5}\,e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$$

übereinstimmten, die auch durch bolometrische

1) Ber. d. Berl. Akad. 1899, 2, S. 5—11.

Messungen Herrn Paschens innerhalb weiter Temperatur- und Wellenlängen-Grenzen bewiesen ist.[1]) Hiernach war

$$\log J = \gamma_1 - \gamma_2 \frac{1}{T}$$

durch eine gerade Linie, die „isochromatische Gerade" darstellbar. In nächster Zeit werde ich über Versuche berichten, welche innerhalb der Temperaturen $990^0 - 1570^0$ (abs.) und für Wellenlängen innerhalb $0{,}66 - 0{,}49\ \mu$ mit den von Herrn Paschen benutzten Strahlungskörpern unter Anwendung von Spektralphotometern angestellt sind. Diese Versuche haben ergeben, dass innerhalb der Beobachtungsgrenzen und -Fehler $\log J$ eine lineare Funktion von $\frac{1}{T}$ ist. Die Berechnung der Exponentialkonstanten c ergiebt im Mittel 14500, ein Wert, der mit dem von Herrn Paschen erhaltenen übereinstimmt. Nimmt man die Gültigkeit des Gesetzes auch für hohe Temperaturen an, so erscheint es möglich, durch photometrische Vergleichung der Strahlungsenergie eines Körpers von höherer Temperatur, als sie durch Luftthermometer zu messen ist, mit der Intensität einer Normalen diese Temperatur zu bestimmen. Dabei ist ferner vorausgesetzt, dass der Körper, dessen Temperatur man messen will, in gewissem Grade sich dem absolut schwarzen nähert. Wenn unabhängig von der Wellenlänge stets dieselbe Temperatur erhalten wird, ist es nicht unwahrscheinlich, dass die gemessene Strahlung wenigstens innerhalb der zur Messung benutzten Wellenlängen schwarz ist.

Bei den Versuchen diente als Normale eine Mattscheibe, die aus unveränderlicher Entfernung durch eine Amylacetat-Lampe (mit Flammenmass) beleuchtet wurde und deren Strahlung durch Vergleich mit einem schwarzen Körper ermittelt war. Durch eine besondere Vorrichtung wurde erreicht, dass Photometer und Lampe immer in genau dieselbe Stellung zu einander gebracht werden konnten. Wiederholte Messungen ergaben eine befriedigende Konstanz der Normalen. Durch je zwei Messungen für 0,6563 und 0,5461 μ wurde gefunden, dass sie Licht von der ersteren Wellenlänge aussandte, wie ein schwarzer Körper von der Temperatur $1387{,}5^0$ (abs.) bezw. $1387{,}7^0$, bei $\lambda = 0{,}5461\ \mu$ von $1446{,}3^0$ bez. $1446{,}4^0$ (abs.). Hiermit wurde das Licht des elektrischen Bogens verglichen, dessen Temperatur auch schon anderweitig bestimmt ist. Der positive Krater[2]) wurde durch ein System von 2 Linsen, zwischen denen die Lichtstrahlen parallel gingen, auf dem Spalte eines A. Königschen Spektralphotometers abgebildet. Zwischen den Linsen wurden Absorptionsgläser von sorgfältig bestimmter Absorption eingeschaltet. Als Vergleichslicht diente ein Auerbrenner mit gleichmässig mattiertem Cylinder, dessen Konstanz festgestellt war. Hierauf wurde das Bogenlicht durch die Normale ersetzt. Die Strahlungsenergie war nicht für alle Punkte des Kraters dieselbe, und die Ablesungen schwankten im Rot zwischen $80^0\ 25'$ und $78^0\ 30'$, im Grün zwischen 80^0 und $78^0\ 5'$. Mit Berücksichtigung der bekannten Absorptionen ergaben sich für die maximale Temperatur

3774^0 für 0,6563 μ,
3762^0 für 0,5461 μ,

für die minimale Temperatur

3548^0 für 0,6563 μ,
3580^0 für 0,5461 μ.

Eine dritte Messung für 0,5461 μ ergab als maximale Temperatur 3748^0. Die Übereinstimmung mit den von Violle (3900^0)[1]), Wilson und Gray (3600^0)[2]), Frank W. Very (3900^0)[3]), Lummer und Pringsheim (zwischen 3750^0 und 4200^0)[4]) erhaltenen Werten ist befriedigend.

Hiernach scheint das Spektralphotometer in Verbindung mit einer Normalen zur Bestimmung von hohen Temperaturen in hervorragender Weise geeignet zu sein. Vor dem Bolometer, das durch Bestimmung der Wellenlänge der maximalen Intensität unter Benutzung des Gesetzes

$$\lambda_{max} \times T = \text{const.}$$

gleichfalls die Temperatur zu messen gestattet, hat es den Vorzug der leichten Behandlung und Bewegungsfreiheit, sowie der Anwendung eines verhältnismässig reinen Spektrums voraus. Eine besondere Anwendung wird die Bestimmung der „scheinbaren Temperatur" der Himmelskörper sein. Auch für niedere Temperaturen wird es in vielen Fällen wegen der Handlichkeit und Sicherheit den anderen Methoden vorzuziehen sein.

1) ebda. 1899, 22, S. 405–420. 53, S. 959–976.
2) 70 Volt, 15 Amp., käufliche Dochtkohle.

1) C. R. 120, 868, 1895. (Nach früh. Mess. 3500^0.)
2) Proc. Roy. Soc. 58, 35, Juli 1895.
3) Astroph. Journ. 10, 208, 1899.
4) Verh. d. deutsch. phys. Ges. I, No. 12, 1899, S. 235.

Hannover, den 30. Januar 1900.

(Eingegangen 1. Febr. 1900.)

Über den Nachweis der Fluorescenz von Aluminium und Magnesium in Wasser und Alkohol unter Einwirkung von Induktionsströmen.[1])

Von Thomas Tommasina.

Vergangenen Juli bemerkte ich gelegentlich an dem weitesten Ende einer Fokusröhre voll destillierten Wassers, während ich nach der

1) Arch. de Genève, Januar 1900.

am andern Ende befindlichen Kathodenscheibe hinsah, eine schwache Fluorescenz.[1]) Ich nahm das Studium dieser Erscheinung wieder auf mit einer eiförmigen Röhre wie sie Crookes zur Beobachtung der Phosphorescenz verschiedener Körper in verdünnter Luft, unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen, hergestellt hat. Nachdem diese Röhre mit destilliertem Wasser gefüllt war, wurden die Aluminiumelektroden, die auf derselben Seite lagen und zwei Hohlspiegel bildeten, mit dem positiven Pole verbunden, wobei als Kathode ein Platindraht diente. Nach Verfinsterung des Zimmers sah ich, dass die beiden Spiegel fluorescierend geworden waren. Wurde die Stromstärke erhöht, so wurde der Schein so glänzend, dass er nicht nur das Wasser und die Röhre, sondern auch die nähere Umgebung erleuchtete. Wurde der Platindraht durch einen Aluminiumdraht ersetzt, so sah ich diesen leuchtend werden, während gleichzeitig die Scheiben wie der Draht von einer grossen Zahl kleiner Gasblasen mit kleinen Fünkchen bedeckt waren. Indessen war die Fluorescenz auch dort vorhanden, wo weder Funken noch Blasen auftraten. Da das Leuchten einen ausgesprochen pulsierenden Charakter hatte, stellte ich, indem ich den Primärstrom mit der Hand unterbrach, fest, dass der Öffnungsextrastrom die Anode, der Schliessungsextrastrom die Kathode leuchtend machte; demnach ist die Fluorescenz eine anodische. Obwohl die beiden Elektroden zu gleicher Zeit leuchtend zu sein scheinen, ist die Wirkung thatsächlich eine abwechselnde.

Um das Phänomen mit verschiedenen Metallen und Flüssigkeiten untersuchen zu können, bediente ich mich eines cylindrischen Glasbehälters, in welchen zwei Drähte oder zwei Metallplatten parallel eintauchten. Nur Aluminium und in geringerem Grade Magnesium wurden leuchtend. Platin, Silber, Kupfer, Messing, Zink, Zinn und Kadmium zeigten die Erscheinung scheinbar gar nicht. Für die beiden ersten stellte ich noch fest, dass die Fluorescenz mit der Stromstärke grösser und weisser, und mit der Vergrösserung der Elektrodenoberfläche schwächer wurde.

Durch eine Reihe von Experimenten mit Aluminium und Magnesium konnte ich feststellen, dass das Leuchten sich auch zeigt, wenn die Platten poliert sind, dass es indessen schneller auftritt, wenn die Platten durch den Gebrauch mit einer leichten Oxydationsschicht bedeckt sind; ausserdem ist in diesem Falle das Leuchten lebhafter. Entfernte man jene Schicht von einem Teile der Platten, so beobachtete ich, dass der polierte Teil viel weniger leuchtete, als der, welcher noch von Oxyd bedeckt war. Man könnte daraus den Schluss herleiten, dass das Oxyd eine Rolle spielt, ja dass es gerade das Oxyd ist, welches fluoresciert.

Was nun die Flüssigkeiten betrifft, in denen diese Erscheinung auftritt, so sind die geeignetsten destilliertes Wasser und Alkohol. Dann kommen gewöhnliches Wasser und sogar Wasser mit einigen Tropfen Schwefelsäure. Bei dielektrischen Ölen, wie Vaseline und Petroleum u. s. w. konnte ich gar keine Erscheinung erhalten.

In betreff der Erklärung des Phänomens bin ich geneigt anzunehmen, dass es während der Elektrolyse durch in beiden Richtungen aufeinanderfolgende Entladungen veranlasst wird, die zwischen dem Metall und der Flüssigkeit durch die dünne, von dem Oxyd gebildete, äusserst isolierende Schicht durchschlagen. Der Durchtritt des elektrischen Stromes durch das Oxyd dürfte die direkte Ursache der Fluorescenz sein.

(Aus dem Französischen übersetzt von B. Agricola.)

(Eingegangen 5. Febr. 1900.)

[1]) Soc. Ital. de Phys. Congrès de Come, Sitzung vom 22. Septbr. 1899.

Über Gaskoncentrationsketten mit und ohne Niveauunterschied und eine neue Art von Gravitationselementen.

Von Emil Bose.

Analog den Amalgamkoncentrationsketten, welche ein und dasselbe Metall, nur in verschiedener Koncentration, an den beiden Elektroden enthalten, lassen sich auch leicht eingasige Gaselemente realisieren, etwa von dem Typus:

$$Pt \left| \begin{matrix} H_2 \\ p_1 \end{matrix} \right| \text{Elektrolyt} \left| \begin{matrix} H_2 \\ p_2 \end{matrix} \right| Pt.$$

Solche Gaskoncentrationsketten lassen sich auf zweierlei Weise ausführen:

1. Indem man den Druckunterschied an den beiden Elektroden durch Zusatz eines indifferenten Gases ausgleicht. (Gaskoncentrationsketten 1. Art oder solche ohne Niveauunterschied, Fig. 1.)

2. Indem man der Druckdifferenz durch eine Flüssigkeitssäule das Gleichgewicht hält. (Gaskoncentrationsketten 2. Art oder solche mit Niveaudifferenz, Fig. 2.)

Die elektromotorische Kraft dieser Elemente lässt sich leicht berechnen. Bei den Gaskoncentrationsketten erster Art ist die Änderung der freien Energie pro Grammäquivalent lediglich gegeben durch die Ausdehnungsarbeit des Gases vom Drucke p_1 auf den Druck p_2. Bezeichnet man also die Anzahl Atome in der Molekel mit n_1, die Anzahl der Ladungen pro Atom mit n_2,

so wird die elektromotorische Kraft eines Elementes erster Art:

$$E_1 = \frac{RT}{n_1 n_2} \, ln \frac{p_1}{p_2},$$

$$E_1 = 0{,}862 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T}{n_1 n_2} \, ln \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt}.$$

Für die Gaskoncentrationsketten zweiter Art setzt sich die Änderung der freien Ener-

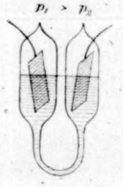


Fig. 1.

gie aus zwei Summaenden zusammen; erstens wiederum der Ausdehnungsarbeit E_1, zweitens einer Gravitationsarbeit E', welche darin besteht, dass für jeden Kubikcentimeter Gas, der unter dem Drucke p_1 unten verschwindet, ein Kubikcentimeter des Elektrolyten die Höhen-

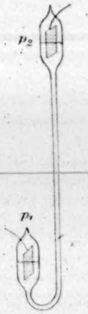


Fig. 2.

Fig. 3.

differenz der beiden Flüssigkeitsspiegel durchfallen muss. Ist die Höhendifferenz h und das specifische Gewicht des Elektrolyten s, so wird

$$E' = 0{,}634 \cdot 10^{-5} \frac{T}{n_1 n_2} \cdot \frac{sh}{p_1} \text{ Volt}.$$

Wählt man den Elektrolyten so, dass die Dampfspannung desselben sehr klein ist, so wird:

$$sh = (p_1 - p_2) \cdot 13{,}596$$

und es ergiebt sich:

$$E' = 0{,}862 \cdot 10^{-4} \frac{T}{n_1 n_2} \cdot \frac{p_1 - p_2}{p_2} \text{ Volt}.$$

Die elektromotorische Kraft einer Gaskoncentrationskette zweiter Art wird demnach:

$$E_1 + E' = E_2 = 0{,}862 \cdot 10^{-4} \left(ln \frac{p_1}{p_2} + \frac{p_1 - p_2}{p_2} \right) \text{ Volt}.$$

Schaltet man eine Gaskoncentrationskette erster Art gegen eine solche zweiter Art, aber mit den gleichen Drucken p_1 und p_2, so heben sich die Ausdehnungsarbeiten heraus und wir erhalten eine galvanische Kombination, welche ein reines Gravitationselement darstellt und die elektromotorische Kraft E' hat. Dieses Fortfallen der Ausdehnungsarbeit kann man sich auf einfache Weise mit Hilfe einer halbdurchlässigen Wand realisiert denken, indem man die Kombination der Fig. 3 zu Grunde legt. Bei Stromentziehung wird in den Räumen II und IV Gas verschwinden, in I und III aber die gleiche Menge auftreten. Da II und III in Verbindung stehen, die Auflösung in II also durch die Abscheidung in III gerade aufgehoben wird, ebenso das in I abgeschiedene Gas sich durch die semipermeable Wand S. W. nach IV begeben kann, bleibt nur noch der Vorgang übrig, dass Flüssigkeit von I nach II fällt, durch deren Hebung alles wieder in den Ausgangszustand zurückgeführt wird.

Als Voraussetzungen liegen der Ableitung folgende Annahmen zu Grunde:

I. Gültigkeit der einfachen Gasgleichung $pv = RT$.

II. Die an Stelle der gesunkenen Flüssigkeitsmasse gehobene Gasmasse ist gegen erstere verschwindend. Für Wasserstoff und p_1 = Atmosphärendruck ist die dadurch bedingte Abweichung kleiner als $^1/_{10000}$ des Wertes der E. M. K.

III. Der Massentransport durch die Überführungserscheinungen darf gegen den übrigen Massentransport vernachlässigt werden. Auch dies ist weitgehend der Fall, die dadurch bedingte Abweichung kann ausserdem durch Wahl eines Elektrolyten mit Anion und Kation von nahe gleicher Masse sehr verkleinert werden.

IV. Wie schon erwähnt, muss die Dampfspannung des Elektrolyten gegen p_1 klein sein, was sich ebenfalls leicht bewerkstelligen lässt.

Nimmt man auf diese Punkte in der Ableitung der Formeln Rücksicht, was nur für äusserst exakte Messungen notwendig ist, so hört die Einfachheit der Gleichungen völlig auf.

Es dürfte von Interesse sein, auf einige charakteristische Eigenschaften dieser neuen Art von Gravitationsketten hinzuweisen. Aus der Formel:

$$E' = 0{,}862 \cdot 10^{-4} \frac{T}{n_1 n_2} \cdot \frac{p_1 - p_2}{p_1} \text{ Volt}$$

ergiebt sich, dass auch die der Schwerkraft ihren Ursprung verdankende E. M. K. nur von dem relativen Druckunterschied abhängig ist, weshalb man also durch Erhöhung der absoluten Druckdifferenz nichts erreicht und es deshalb schon um so weniger notwendig hat, sich in das Gebiet der stark komprimierten Gase zu begeben. (Voraussetzung I.) Ferner nähert sich mit der Abnahme von p_2 der Wert der E. M. K. einem Maximum, das vom Drucke überhaupt unabhängig ist, und bei welchem für Wasserstoff ($n_1 n_2 = 2$)

$$E'_{(max)} = 0{,}0125 \text{ Volt wird.}$$

Was die Übereinstimmung von Theorie und Erfahrung betrifft, so ergab sich für ein Gaskoncentrationselement zweiter Art:

$$E_2 \,(\text{gef.}) = 0{,}0050,$$

während sich aus den Daten des Versuchs: $h = 137$ cm, $s = 146$, $p_1 = 75$ cm, $T = 283$ E_2 (ber.) $= 0{,}0027 + 0{,}0024 = 0{,}0051$ Volt ergiebt. Etwa die Hälfte der E. M. K. war in diesem Falle also durch die Gravitationswirkung bedingt.

Die untersuchten Gaskoncentrationsketten beiderlei Art erwiesen sich als äusserst polarisierbar, und vertragen durchaus keine dauernde Stromentnahme; trotzdem aber dürfte die eigenartige Weise, wie bei diesen Ketten die Mitwirkung der Schwerkraft zum Ausdruck kommt, wohl einiges Interesse verdienen.

Breslau, 5. Febr. 1900.

(Eingegangen 6. Febr. 1900.)

VORTRÄGE UND REDEN.

Die Grundlagen und Aussichten der Stereochemie.

Von Edgar Wedekind.

(Fortsetzung.)

Unabhängig von diesen Spekulationen kam Le Bel zu folgenden Resultaten:

Durch Kombination des von Pasteur aufgestellten Princips mit den Entdeckungen der modernen Chemie wurde ein Mittel gefunden, um das Rotationsvermögen auf Grund der aufgelösten Formeln vorauszusehen.

Dieses gipfelt in dem Satz, dass alle optischaktiven Körper ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten: alle scheinbaren Ausnahmen dieser Regel wurden bis in die neueste Zeit experimentell widerlegt. Die Asymmetrie der Molekeln — die Ursache des Rotationsvermögens und der Enantiomorphie der festen Krystalle — kann nur erzeugt werden durch die asymmetrische Verteilung von vier Atomen oder Radikalen an einem einzigen Kohlenstoffatom und diese Asymmetrie wird notwendigerweise auftreten, wenn diese vier Radikale verschieden sind, gleichgiltig, welches die geometrische Form der Molekel ist, vorausgesetzt, dass letztere überhaupt eine **beständige** ist, d. h., dass sie eine gewisse innere Stabilität besitzt.

Die den Enantiomorphismus aktiver Körper bedingenden Flächen zeigen gewissermassen eine spiralförmige Anordnung in Bezug auf die Hauptaxe des Krystalls; mit einer derartigen Anordnung ist wahrscheinlich eine entsprechende asymmetrische Anordnung der Molekeln verbunden, wodurch die Cirkularpolarisation des durch das Medium hindurchgegangenen polarisierten Lichtstrahles bedingt ist; auch auf künstlichem Wege sind cirkularpolarisierende Medien hergestellt durch schraubenförmig übereinander geschichtete Glimmerlamellen.[1])

Le Bel hat später in der Revue scientifique folgende Sätze aufgestellt, 1) Der unsymmetrische Kohlenstoff oder der unsymmetrische Stickstoff entspricht der optischen Aktivität; 2) das Rotationsvermögen verschwindet, wenn zwei Radikale des unsymmetrischen Kohlenstoffs oder Stickstoffs gleich werden; 3) es gelingt immer, durch die Kultur von Schimmelpilzen und Bakterien bei inaktiven Substanzen mit asymmetrischem Kohlenstoff das Drehungsvermögen zu erzeugen, resp. die Isomerie zu erweisen; bei den Stickstoffverbindungen gelingt der Nachweis des Drehungsvermögens, wenn die Molekel durch die Bindung des Stickstoffatoms mit vier kohlenstoffhaltigen Radikalen genügende Beständigkeit erlangt hat.

1) Wyrouboff, Ann. chim. phys. (48, 609) (6) III, 340.

Die Stereoisomerie, die durch die Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms hervorgerufen wird, lässt sich schematisch durch folgende Figuren

$$\begin{array}{ccc} & R_1 & \\ & | & \\ R_2 - & C & - R_3 \\ & | & \\ & R_4 & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & R_1 & \\ & | & \\ R_3 - & C & - R_2 \\ & | & \\ & R_4 & \end{array} \text{ darstellen,}$$

die bei Gleichheit der Radikale R_3 und R_4 identisch werden; plausibler wird sie jedoch durch die räumliche Vorstellung von Spiegelbild-Tetraëdern.

Diese können bei Gleichheit von R_3 und R_4 miteinander zur Deckung gebracht werden.

Sämtliche physikalische Eigenschaften, die auf molekulare Dimensionen und Attraktionen zurückgeführt werden können, sind bei den beiden isomeren Formen identisch, also specifisches Gewicht, Siedepunkt, Schmelzpunkt, lat. Schmelz- und Dampfwärme u. s. w., ebenso sind die Löslichkeit und das chemische Verhalten gleich, der Unterschied drückt sich auf Grund der vorhandenen Asymmetrie allein physikalisch durch die entgegengesetzte optische Aktivität aus.

Das thatsächliche Zusammentreffen der optischen Isomerie mit dem Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms ist durch eine grosse Reihe von experimentellen Daten bewiesen worden: in derartigen Körpern verschwindet die Aktivität, wenn durch chemische Eingriffe die Dyssymmetrie aufgehoben wird, z. B. beim Übergang der Äpfelsäure

$$\begin{array}{c} H \\ CO_2H - C - CH_2 - CO\,OH \\ | \\ OH \end{array}$$

in Bernsteinsäure

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ CO_2H - C - CH_2 - CO\,OH, \\ | \\ H \end{array}$$

ebenso ist die Oxalsäure aus aktivem Zucker oder aktiver Weinsäure inaktiv.

Scheinbar schwieriger stellt sich das umgekehrte Problem; es giebt nämlich eine Anzahl von Körpern, die nachgewiesenermassen asymmetrischen Kohlenstoff enthalten und dennoch kein Rotationsvermögen äussern.

Derartige Verbindungen können entweder spaltbar in ihre optischen Antipoden sein oder nicht; der spaltbare Typus ist entstanden zu denken durch den gleichzeitigen Verlauf der Reaktion in zwei Richtungen, wodurch ein gleichmässiges Gemenge der Antipoden von entgegengesetztem, aber gleichem Drehungsvermögen gebildet wird. Das auf diese Weise kompensierte Gemisch lässt sich jedoch wegen der Übereinstimmung in den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Bestandteile nur durch specielle Methoden zerlegen, und zwar nur in seltenen Fällen durch spontane Spaltung, meistens durch Anwendung optischaktiver Verbindungen und darauf folgende fraktionierte Krystallisation oder unter Mitwirkung von Mikroorganismen, welche, da sie selbst aus asymmetrischen Stoffen aufgebaut sind, zunächst eine der vorhandenen Komponenten verzehren.

Die inaktive Verbindung kann entweder ein mechanisches Gemenge sein, das mit Ausnahme der optischen Eigenschaften den ursprünglichen Körpern vollkommen gleich ist, oder eine wahre racemische Verbindung, welche sich im Schmelzpunkt, Siedepunkt u. s. w. von den optischen Isomeren unterscheidet. Die Bildung der einen oder der anderen Art hängt von der Umwandlungstemperatur ab; so erhält man durch Verdampfung von inaktiven weinsauren Salzen entweder die (racemischen) traubensauren Salze oder ein Gemenge der Tartrate, je nachdem die Krystallisation oberhalb oder unterhalb der gegen 28^0 gelegenen Grenztemperatur stattfindet. Dieses merkwürdige Phänomen lässt sich auch ausserhalb der Lösung beobachten: das Gemenge der beiden Natriumammonium-Tartrate verliert, etwas über 27^0 erhitzt, einen Teil des Krystallwassers und geht quantitativ im Sinne folgender Gleichung in das selbständige Racemat über:

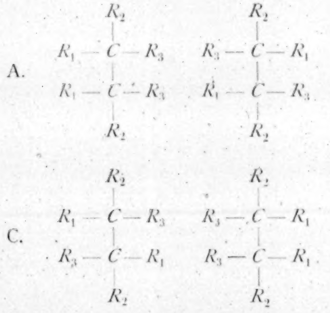
$$2\, C_4\, O_6\, H_4\, Na\, NH_4 \cdot 4\, H_2\, O = (C_4\, O_6\, H_4\, Na\, NH_4)_2 \cdot 2\, H_2\, O + 6\, H_2\, O;$$

während unterhalb dieser Temperatur das entgegengesetzte stattfindet.

Aus diesen interessanten Beobachtungen erklärt sich auch, warum künstlich aus symmetrischen Bausteinen aufgebaute Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffs durchweg inaktiv sind: die Bildungsmöglichkeit und Geschwindigkeit beider Isomeren ist unter Laboratoriumsbedingungen eine gleichberechtigte und daher ist das entstandene Produkt optisch kompensiert. Ganz anders bei der Genesis asymmetrischer Substanzen im Organismus, welche unter asymmetrischen Bildungsverhältnissen verläuft und daher in die vorherrschende Schraubenrichtung gedrängt wird. Dies erweist sich durch die direkte Bildung aktiver Substanzen im Organismus, welcher seinerseits zum grossen Teil aus aktivem Material aufgebaut ist: so formt die Pflanze aus Wasser, Kohlensäure, Ammoniak und Nitraten die zahlreichen bekannten aktiven

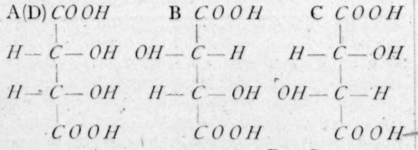
Verbindungen, die Alkaloïde, Terpene und Kohlehydrate.

Es erübrigt noch demjenigen inaktiven Typus gerecht zu werden, welcher nicht spaltbar ist, d. h. durch keine specielle Methoden in aktive Komponenten zerlegt werden kann. In diesem Falle findet die optische Kompensation nicht mittelst zweier entgegengesetzter Moleküle statt, sondern innerhalb eines Moleküls, welches zwei gleichartige asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Ein derartiges Gebilde kann durch folgende vier Symbole allgemein ausgedrückt werden:



Von diesen sind A und D identisch, da jede Konfiguration durch eine Drehung um 180° im Sinne des Uhrzeigers umgeklappt werden und mit der anderen zur Deckung gebracht werden kann; diese Konfiguration ist somit symmetrisch angeordnet und daher nicht zur Aktivität befähigt. Hingegen sind B und C asymmetrische Spiegelbilder und optische Antipoden, welche als racemisches Gemenge den spaltbaren inaktiven Typus darstellen.

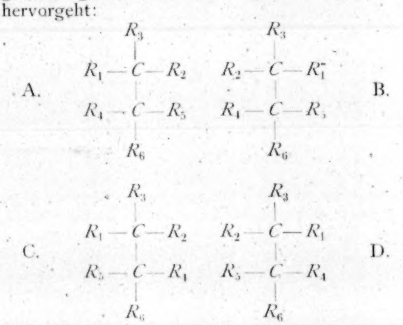
Verwirklicht finden wir diese Symbole in den vier Weinsäuren



B + C.

A (D) ist die nicht spaltbare inaktive Mesoweinsäure, B und C sind die Rechts- bezw. Linksweinsäuren, B + C die inaktive, spaltbare Traubensäure.

Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse, wenn die beiden asymmetrischen Atome ungleichartig sind, wie aus folgenden Symbolen hervorgeht:



A und D, sowie B und C sind Spiegelbilder, wie bei der Stereoisomerie an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom; das Vorhandensein eines zweiten asymmetrischen Atoms giebt sich erst durch die Existenz eines zweiten Typus kund, der ebenfalls als Paar vorhanden dem ersten aber in Bezug auf Aktivität, Schmelzpunkt, Löslichkeit u. s. w. ungleich ist.

(Schluss folgt.)

Personalien.

Der Professor an der Bergakademie in Clausthal Dr. Sommerfeld, wurde als o. Professor für Mechanik an die Technische Hochschule in Aachen berufen.

An der Technischen Hochschule in Stuttgart haben sich als Privatdocenten habilitiert: Regierungs-Bauführer Max Ensslin für Wärmemotoren und Anwendung der Elasticitäts- und Festigkeitslehre, und Dr. Julius Schmidt, Assistent am chemisch-technischen Laboratorium der Hochschule für Chemie.

Der Professor der Physik und Mathematik an der Universität Jena Hermann Schäffer, ist im Alter von 76 Jahren gestorben.

Der o. Professor der Chemie an der Universität Jena Dr. Knorr, ist in gleicher Eigenschaft an die Universität Freiburg i. B. berufen, wird dem Rufe aber nicht Folge leisten.

Dr. August Gutzmer, a. o. Professor für angewandte Mathematik an der Universität Jena, ist zum o. Professor in der philosophischen Fakultät ernannt worden.

Hughes, der berühmte Erfinder des nach ihm benannten Telegraphen und des Mikrophons, ist, 69 Jahre alt, in Amerika gestorben. Er war in Wales geboren, wanderte aber schon in früher Jugend nach den Vereinigten Staaten aus.

Der o. Professor der Meteorologie an der Universität Graz Dr. Julius Hann, ist zum o. Professor der kosmischen Physik an der Universität in Wien ernannt worden.

Für die Redaktion verantwortlich Dr. H. Th. Simon in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.